

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243465

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 11-043508

(71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : NISHIMURA KAZUHIKO

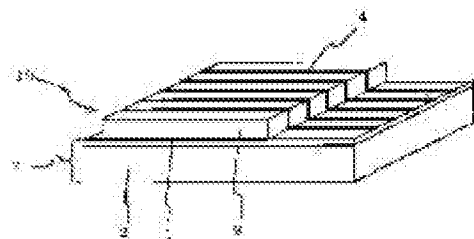
## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce collector resistance without decreasing the effective area of photoelectrochemical reaction and to enhance output power density by disposing a collector electrode at least ? one of the interior and surface of a photoelectric conversion active material deposited on a conductive substrate.

SOLUTION: This photoelectric conversion element, an anatase film as a photoelectric conversion active material 3 is deposited on a transparent electrode film 1 of a conductive substrate 7. On the surface, a linear collector electrode 4 is disposed to form a photoelectrode 10. In a wet-type solar battery built in this photoelectrode 10, output current density shows substantially greater values. This is because the collector electrode 4 disposed on the photoelectric conversion active material 3 can efficiently collect conductive electrons of semiconductor particles. The collector

electrode 4 is disposed on the surface of the photoelectric conversion active material 3. The surface is a backside to an incident light so that the collector electrode 4 does not shield the incident light and the reaction area where photoelectrochemical reaction is generated is not reduced.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An optoelectric transducer comprising:

It is a photoelectric conversion active material layer on a conductive substrate.

It is an electrode for current collection at least to one side of an inside of this photoelectric conversion active material layer, and the surface.

[Claim 2]The optoelectric transducer according to claim 1, wherein said electrode for current collection is at least one of the shape of a porous film, a line, the shape of a lattice, and the continuous conductive particles.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to an optoelectric transducer.

[0002]

[Description of the Prior Art]The amount of energy and the electric power used is increasing rapidly by development of industry in recent years. Therefore, discharge of environmental pollutants, such as carbon monoxide, also increases and it has quantity which cannot be disregarded since earth environment is protected. Since the solar cell which transforms solar energy into the electrical and electric equipment can manufacture electric power directly, without discharging a pollutant, the spread is expected. However, the solar cell which uses conventional silicon has the problem that a manufacturing cost is high, and has not resulted in spread which is expected as an object for large-scale electric power.

[0003]The wet solar cell which has the photoelectric conversion active material layer which supported the coloring matter which absorbs visible light to semiconductor particles as a solar cell with a low manufacturing cost replaced with the solar cell which uses this silicon attracts attention. If light is irradiated by coloring matter, a conduction electron and a hole will generate, and an electron is received from the oxidation reduction kind in the electrolysis solution in which a conduction electron is moving to the semiconductor particles which are supporting coloring matter, and the hole touches, and it disappears. By these photoelectrochemical reactions, electron flow occurs and light energy can be transformed into electrical energy.

[0004]Since resistance of the electrode for current collection would become large if it large-area-izes although it is necessary to make it a large area when using this as an object for large-scale electric power, there was a problem to which the output current density per electrode unit area falls. In order to use as an

object for large-scale electric power, solution of this problem is very important. When using as objects for small-scale electric power, such as a sensor and a calculator, since photoelectric conversion efficiency can improve, it is important to make resistance of the electrode for current collection small.

[0005]In order to raise the conductivity of the electrode for current collection as conventional technology which solves this technical problem, without reducing the transmissivity of incident light to JP,8-287969,A, the metal electrode which has acute angle edge in the incident light side of a transparent conducting film is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, incident light is reflected by edge [ acute angle / conventional technology ], and although almost all the incident light of a certain thing reaches a photoelectric conversion active layer, reflection loss, Since the photoelectric conversion active layer which becomes the shade of said edge exists, reduction of the reaction effective area which has influence on a photoelectrochemical reaction greatly is not avoided, but there is a possibility that photoelectric conversion efficiency may fall. This invention is what solved the aforementioned problem, reduces current collection resistance, without reducing the effective area of a photoelectrochemical reaction, and provides the optoelectric transducer which raised the output current density per electrode unit area.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above-mentioned technical technical problem, technical means (the 1st technical means are called hereafter.) provided in claim 1 of this invention, It is an optoelectric transducer having provided a photoelectric conversion active material layer on a conductive substrate, and providing an electrode for current collection at least in one side of an inside of this photoelectric conversion active material layer, and the surface.

[0008]An effect by the 1st technical means of the above is as follows.

[0009]That is, by an electrode for current collection provided in a photoelectric conversion active material layer, since a conduction electron of semiconductor particles can be collected efficiently, current collection resistance can be reduced and output current density per electrode unit area can be raised. Since said electrode for current collection can be provided in a rear face to an inside or incident light of said photoelectric conversion active material layer and it does not decrease a reaction surface product which does not have a loss of incident light and in which a photoelectrochemical reaction occurs, it can raise output current density per electrode unit area.

[0010]In order to solve the above-mentioned technical technical problem, technical means (the 2nd technical means are called hereafter.) provided in claim 2 of this invention are the optoelectric transducers according to claim 1, wherein said electrode for current collection is at least one of the shape of a porous film, a line, the shape of a lattice, and the continuous conductive particles.

[0011]An effect by the 2nd technical means of the above is as follows.

[0012]That is, since they small-\*\* influence of mass transfer on a oxidation reduction kind accompanying a photoelectrochemical reaction since these electrodes for current collection can make small resistance which a oxidation reduction kind moves to a photoelectric conversion active material layer, and they can increase photoelectrochemical reaction speed, they can raise output current density per electrode unit area.

[0013]

[Embodiment of the Invention]The composition of this invention is the optoelectric transducer which provided the photoelectric conversion active material layer on the conductive substrate, and provided the electrode for current collection at least in one side of the inside of this photoelectric conversion active material layer, and the surface. The surface of said photoelectric conversion active material layer is a rear face to incident light.

[0014]It is a photoelectric conversion active material layer from the oxide semiconductor particle with which photosensitizing pigment was supported. The electrode for current collection is an electrode to which an oxide semiconductor particle to the transparent conducting film in which photosensitizing pigment was supported transmits an electron. In this invention, in order to abolish the loss of incident light, the electrode for current collection is formed in the rear face to the inside or incident light of a photoelectric conversion active material layer.

[0015]The construction material of the electrode for current collection of this invention is metal or electrically conductive ceramics. For example, in metal, there are Ag, aluminum, nickel, Ti, Au, Pt, etc., and there are SnO<sub>2</sub>, ITO, SiC, TiN, carbon, etc. in electrically conductive ceramics.

[0016]The structures of the electrode for current collection are the shape of a film, a line, the shape of a lattice, the conductive particles in contact with continuation, or such combination. With the shape of a film, it contains from the shape what is called of a thin film to foil. Although such structures can \*\* small influence of the mass transfer on the oxidation reduction kind accompanying a photoelectrochemical reaction, in order to make influence on mass transfer small further, it is desirable for there to be continuous larger pore than the ion radius of a oxidation reduction kind, and the microstructure is determined by the function in which an element is required.

[0017]With the oxide semiconductor particle which constitutes the photoelectric conversion active material layer of this invention, there are titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, etc., for example. Photosensitizing pigment is chosen from the photosensitizing pigment excited by the light wavelength to detect according to the purpose of using an element, A ruthenium complex, oligo phenylene, oxazol, oxadiazole, A stilbene, quinolone, chlorophyll, a coumarin, a fluorescein rose bengal, There are stilbene series, such as thiazine series, such as oxazine systems, such as xanthene series, such as a rhodamine, merocyanine, squarylium, cyanine, phthalocyanine, pyrylium salt, and Nile blue, thionine, and methylene blue, perylene, and styryl anthracene, crocodile NIUMU, etc.

[0018]Hereafter, the example of this invention is described in detail. Although the wet solar cell which is an example of an optoelectric transducer explains the example, this invention is not limited to a solar cell and can be widely used as an optoelectric transducer which transforms into electrical energy light energies of ultraviolet radiation – infrared light, such as a sensor which receives ultraviolet radiation – infrared light widely. Similarly it is not limited for the manufacturing method of the electrode for current collection to the manufacturing method of an example.

[0019](Example 1) The optoelectric transducer comprises an electrolysis solution poured in between the photoelectrical pole which provided the photoelectric conversion active material layer on the conductive substrate, the counter electrode which supported the catalyst to the conductive substrate, and a photoelectrical pole and a counter electrode.

[0020]Drawing 1 is an outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of

Example 1. Drawing 2 is an outline sectional view of the wet solar cell of Example 1. The same numerals were used for the same part.

[0021]The soda glass substrate 2 with transparent conducting film 1 made from  $\text{SnO}_2$  was used as the conductive substrate 7. The sheet resistance of this conductive substrate 7 is  $10\text{ohm}/\square$  (sheet resistance). An anatase film is formed as the photoelectric conversion active material layer 3 on the transparent conducting film 1 of this conductive substrate 7, the linear electrode 4 for current collection is formed in that surface, and the photoelectrical pole 10 is formed. This electrode 4 for current collection is connected with the end of the transparent conducting film 1.

[0022]The counter electrode 6 carries out the spin coat of the chloroplatinic acid solution to a conductive substrate, and carries out deposit support of the 20-nm platinum about by  $450^\circ\text{C}$  heat treatment. The electrolyte part 5 is formed between the photoelectrical pole 10 and the counter electrode 6. The photoelectrical pole 10 and the counter electrode 6 are connected in the external circuit 9.

[0023]The 10wt% ethyl cellulose dispersion liquid 5g distributed by the anatase-type-titanium-oxide particle 5g with a mean particle diameter of 30 nm, 20 g of terpeneols, and ethanol were scattered by homogeneous by 3 roll mills after mixing with the mortar, and the paste for anatase film formation was produced. This paste was applied on said conductive substrate 7 disconnected to  $5.5\text{ cm}^2$  ( $5.5\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$ ) using the screen version of 100 meshes,  $550^\circ\text{C}$  and calcination for 10 minutes were performed, and the 20-micrometer-thick photoelectric conversion active material layer 3 was formed by  $5\text{ cm}^2$ .

[0024]The electrode 4 for current collection with a line width of 0.5 mm was formed in the surface of said photoelectric conversion active material layer 3 in the pitch of 5 mm. This electrode 4 for current collection applied aluminum 2 UMUPESUTO using the screen version of 200 meshes, and produced it by baking at  $550^\circ\text{C}$  for 10 minutes. The specific resistance of the produced electrode 4 for current collection was  $3.3 \times 10^{-5}\text{ ohm-cm}$ , and thickness was 10 micrometers. The photoelectrical pole 10 of Example 1 is formed of said conductive substrate 7, the photoelectric conversion active material layer 3, and the electrode 4 for current collection.

[0025]It is a ruthenium complex (it  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  and) of a  $1 \times 10^{-3}\text{ mol / L}$  as photosensitizing pigment to ethanol about this photoelectrical pole 10. It was immersed in the solution which dissolved the  $\text{L}=4,4\text{-dicarboxyl}$  2 and 2' bipyridine on the 1st, the photosensitizing pigment 3b was made to stick to the titanium oxide particle 3a surface of the photoelectric conversion active material layer 3, and it supported. In this way, the photoelectrical pole 10 and the counter electrode 6 which were obtained were combined, and the seal of the electrolysis solution inlet was left and carried out. The iodine 0.6M and the lithium iodide 0.3M are dissolved in an acetonitrile solvent, and it is considered as an electrolysis solution. After pouring in an electrolysis solution from said electrolysis solution inlet, the inlet was closed and the wet solar cell was produced.

[0026]Evaluation of the photoelectric transfer characteristic was performed by measuring output current density when a light source is irradiated from the conductive substrate 7 side with the irradiation intensity of light intensity  $800\text{ mW}/\text{m}^2$  using a xenon lamp with a filter. The spectrum of this light source is almost the same as that of sunlight.

[0027](Example 2) Drawing 3 is an outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of Example 2. In this example 2, except that the photoelectric conversion active material layers 3A

differ, it is the same as Example 1. The same numerals are attached to the same part and explanation is omitted.

[0028]The anatase-type-titanium-oxide particle 5g with a mean particle diameter of 10 nm, the conductive  $\text{SnO}_2$  particle 1g with a mean particle diameter of 100 nm, The 10wt% ethyl cellulose dispersion liquid 5g distributed by 20 g of terpineols and ethanol were scattered by homogeneous by 3 roll mills after mixing with the mortar, and the paste for photoelectric conversion active material layers was produced. The screen version of 100 meshes was used for the conductive substrate 7, this paste was applied to it, 500 °C and calcination for 10 minutes were performed, and the 20-micrometer-thick photoelectric conversion active material layer 3A was formed by 5 cm<sup>2</sup>. The  $\text{SnO}_2$  particles in this photoelectric conversion active material layer 3A contact continuously inside, and that part contacts the conductive substrate 7 and functions as the electrode 4A for current collection. In this way, the photoelectrical pole 20 is produced. Using this photoelectrical pole 20, the same counter electrode 6 as Example 1, and the electrolysis solution, the wet solar cell was produced and the same method as Example 1 estimated.

[0029](Comparative example 1) Drawing 4 is an outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of the comparative example 1. Except that photoelectric conversion active material layers differ in this comparative example 1, it is the same as Example 1.

[0030]The photoelectric conversion active material layer 3B of the 20-micrometer-thick anatase film was formed by 5 cm<sup>2</sup> on the conductive substrate 7 like Example 1. In this way, the photoelectrical pole 30 is produced. Using this photoelectrical pole 30, the same counter electrode 6 as Example 1, and the electrolysis solution, the wet solar cell was produced and the same method as Example 1 estimated.

[0031](Comparative example 2) Drawing 4 is an outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of the comparative example 1. Except that a photoelectric conversion active material layer differs from its substrate in this comparative example 1, it is the same as Example 1.

[0032]On the soda glass substrate 2A, V character slot of the 40 degrees of point angle was formed in a 5-mm pitch at 0.5 mm in width. Silver paste was applied to this V character slot, baking for 10 minutes was performed at 550 °C, and the electrode 11 for V character-like current collection was produced. The specific resistance of the produced electrode 11 for V character-like current collection was  $4.5 \times 10^{-6}$  ohm-cm. Furthermore, the transparent conducting film 1A made from  $\text{SnO}_2$  of 10ohms of sheet resistance / cm<sup>2</sup> was formed in the surface with the sputtering system, and the conductive substrate 7A was produced.

[0033]On this transparent conducting film 1A, the photoelectric conversion active material layer 3B of the 20-micrometer-thick anatase film was formed by 5 cm<sup>2</sup> like Example 1. In this way, the photoelectrical pole 40 is produced. Using this photoelectrical pole 40, the same counter electrode 6 as Example 1, and the electrolysis solution, the wet solar cell was produced and the same method as Example 1 estimated.

[0034](Evaluation result) The result of this example and a comparative example is shown in Table 1. compared with a comparative example, the output current density of an example is boiled markedly and is large. To be because for the conduction electron of semiconductor particles to have been collected efficiently is considered by the electrodes 4 and 4A for current collection provided in the photoelectric conversion active material layers 3 and 3A.

[0035]In Example 1, the electrode 4 for current collection is formed in the surface of said photoelectric

conversion active material layer 3, and since this is a rear face to incident light, it does not decrease the reaction surface product in which incident light is not interrupted by this electrode 4 for current collection, and a photoelectrochemical reaction occurs. In Example 2, although the electrode 4A for current collection is greatly drawn by internal \*\*\*\*\* of said photoelectric conversion active material layer 3A, and drawing 3, since it is very a particle in practice, incident light does not decrease the reaction surface product in which it is hardly interrupted and a photoelectrochemical reaction occurs. For this reason, the optoelectric transducer excellent in the photoelectric transfer characteristic was obtained.

[0036](Table 1)

	出力電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	1.6
実施例 2	1.4
比較例 1	3
比較例 2	7

[0037] [Effect of the Invention]As mentioned above, since this invention is an optoelectric transducer having provided the photoelectric conversion active material layer on the conductive substrate, and providing the electrode for current collection at least in one side of the inside of this photoelectric conversion active material layer, and the surface, Without reducing the effective area of a photoelectrochemical reaction, current collection resistance can be reduced and the output current density per electrode unit area can be raised.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of Example 1

[Drawing 2]The outline sectional view of the wet solar cell of Example 1

[Drawing 3]The outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of Example 2

[Drawing 4]The outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of the comparative example 1

[Drawing 5]The outline perspective view explaining the photoelectrical pole of the wet solar cell of the comparative example 2

[Description of Notations]

1 1A -- Transparent conducting film

2 2A -- Soda glass substrate

3, 3A, 3B -- Photoelectric conversion active material layer

4 4A -- Electrode for current collection

5 -- Electrolyte part

6 -- Counter electrode

7 7A -- Conductive substrate

10, 20, 30, 40 — Photoelectrical pole

.....  
[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-243465  
(P2000-243465A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-43508

(22) 出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 西村 和彦

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14

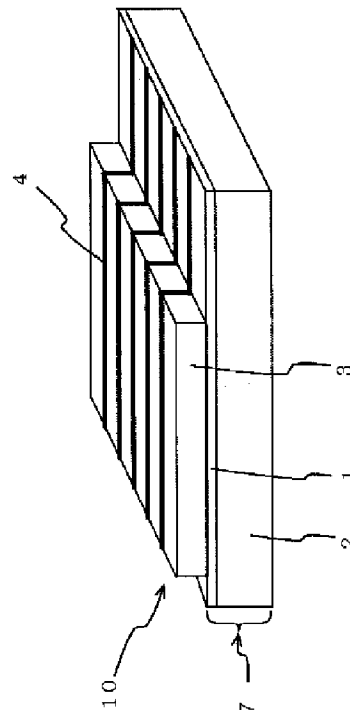
5H032 AA06 AS16 CC11 EE18

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 光電気化学反応の実効面積を減らすことなく集電抵抗を低減し、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させる。

【解決手段】 導電性基板7上に光電変換活物質層3、3Aを設け、該光電変換活物質層3、3Aの内部、表面の少なくとも一方に集電用電極4、4Aを設けたことを特徴とする光電変換素子。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】 前記集電用電極が、多孔質の膜状、線状、格子状、連続した導電性粒子の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は光電変換素子に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年の産業の発達によりエネルギーおよび電力の使用量が急増している。そのため一酸化炭素など環境汚染物質の排出も増え、地球環境を守るため無視できない量になっている。太陽エネルギーを電気に変換する太陽電池は、直接には汚染物質を排出せずに電力を製造できるので、その普及が期待されている。しかし、従来のシリコンを使用した太陽電池は、製造コストが高い問題があり、大規模電力用としては期待されるような普及に至っていない。

【0003】 このシリコンを使用した太陽電池に替わる製造コストが低い太陽電池として、半導体粒子に可視光を吸収する色素を担持した光電変換活物質層を有する湿式太陽電池が注目されている。色素に光が照射されると伝導電子とホールが生成し、伝導電子は色素を担持している半導体粒子に移動、ホールは接触している電解液中の酸化還元種から電子を受け取り消滅する。これらの光電気化学反応により、電子の流れが発生し、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる。

【0004】 これを大規模電力用として利用する場合、大面積にする必要があるが、大面積化すると集電用電極の抵抗が大きくなるため、電極単位面積当たりの出力電流密度が低下してしまう問題があった。大規模電力用として利用するためには、この問題の解決がきわめて重要である。また、センサ、電卓などの小規模電力用として利用する場合においても、集電用電極の抵抗を小さくすることは、光電変換効率が向上できるため重要である。

【0005】 この課題を解決する従来技術として、特開平 8-287969 号公報には、入射光の透過率を低下させずに集電用電極の導電率を向上させるため、透明導電膜の入射光側に鋭角なエッジを持つ金属電極が開示されている。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来技術は、鋭角なエッジにより入射光が反射され、反射損失はあるもののほとんどの入射光が光電変換活性層に届くが、前記エッジの陰になる光電変換活性層が存在するため、光電気化学反応に大きく影響がある反応実効面積の減少は避けられず、光電変換効率が低下するおそれがある。

る。本発明は上記課題を解決したもので、光電気化学反応の実効面積を減らすことなく集電抵抗を低減し、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させた光電変換素子を提供する。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 1 において講じた技術的手段（以下、第 1 の技術的手段と称する。）は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子である。

【0008】 上記第 1 の技術的手段による効果は、以下のようなものである。

【0009】 すなわち、光電変換活物質層に設けられた集電用電極により、半導体粒子の伝導電子を効率的に集電することができるので、集電抵抗を低減することができる。また、前記集電用電極は、前記光電変換活物質層の内部または入射光に対する裏面に設けることができるため、入射光の損失がなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもないので、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

【0010】 上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 2 において講じた技術的手段（以下、第 2 の技術的手段と称する。）は、前記集電用電極が、多孔質の膜状、線状、格子状、連続した導電性粒子の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換素子である。

【0011】 上記第 2 の技術的手段による効果は、以下のようなものである。

【0012】 すなわち、これらの集電用電極は、酸化還元種が光電変換活物質層に移動する抵抗を小さくできるので、光電気化学反応に伴う酸化還元種の物質移動への影響を小さくし、光電気化学反応速度を速められるので、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

**【0013】**

【発明の実施の形態】 本発明の構成は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けた光電変換素子である。前記光電変換活物質層の表面とは、入射光に対する裏面である。

【0014】 光電変換活物質層とは、光増感色素が担持された酸化物質半導体微粒子からなっている。また集電用電極とは、光増感色素が担持された酸化物質半導体微粒子から透明導電膜まで電子を伝える電極のことである。本発明では入射光の損失をなくすため、光電変換活物質層の内部または入射光に対する裏面に集電用電極を形成することを特徴とする。

【0015】本発明の集電用電極の材質は、金属または導電性セラミックスである。例えば、金属では、Ag、Al、Ni、Ti、Au、Pt等があり、導電性セラミックスでは、 $\text{SnO}_2$ 、ITO、SiC、TiN、カーボン等がある。

【0016】また集電用電極の構造は、膜状、線状、格子状、連続に接触した導電性粒子またはこれらの組み合わせである。膜状とは、いわゆる薄膜状から箔まで含んでいる。これらの構造は、光電気化学反応に伴う酸化還元種の物質移動への影響を小さくできるが、さらに物質移動への影響を小さくするために酸化還元種のイオン半径より大きい連続したポアがあることが望ましく、その微構造は素子の要求される機能により決定される。

【0017】本発明の光電変換活物質層を構成する酸化物半導体微粒子とは、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等がある。また光増感色素は、素子の使用目的に応じて、検知したい光波長により励起される光増感色素から選択され、ルテニウム錯体、オリゴフェニレン、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、キノロン、クロロフィル、クマリン、フルオレセインローズベンガル、ローダミンなどのキサンテン系、メロシアニン、スクアリリウム、シアニン、フタロシアニン、ピリリウム塩、ナイルブルーなどのオキサジン系、チオニン、メチレンブルーなどのチアジン系、ペリレン、スチリルアントラセンなどのスチルベン系、クロコニウムなどがある。

【0018】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。実施例は、光電変換素子の一例である湿式太陽電池で説明しているが、本発明は太陽電池に限定するものではなく、広く紫外光〜赤外光を受光するセンサなど、紫外光〜赤外光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子として広く利用できる。また集電用電極の作製方法についても同様に実施例の作製方法に限定されるものではない。

【0019】（実施例1）光電変換素子は、導電性基板上に光電変換活物質層を設けた光電極と、導電性基板に触媒を担持した対極と、光電極と対極の間に注入された電解液で構成されている。

【0020】図1は、実施例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。図2は、実施例1の湿式太陽電池の概略断面図である。同じ部位には同じ符号を用いた。

【0021】導電性基板7として $\text{SnO}_2$ 製の透明導電膜1付きのソーダガラス基板2を用いた。この導電性基板7のシート抵抗は $10\Omega/\square$ （シート抵抗）である。この導電性基板7の透明導電膜1の上に光電変換活物質層3としてアナターゼ膜が形成され、その表面に線状の集電用電極4が設けられ、光電極10が形成されている。この集電用電極4は、透明導電膜1の端と連結されている。

【0022】対極6は、導電性基板に塩化白金酸溶液をスピンコートし、 $450^\circ\text{C}$ の熱処理でおおよそ $20\text{nm}$ の白金を析出担持させたものである。光電極10と対極6の間には、電解液部5が設けられている。また光電極10と対極6は、外部回路9で連結されている。

【0023】平均粒径 $30\text{nm}$ のアナターゼ型酸化チタン微粒子5g、テルピネオール $20\text{g}$ とエタノールで分散させた $10\text{wt}\%$ エチルセルローズ分散液5gを乳鉢で混合後、三本ロールミルで均質分散し、アナターゼ膜形成用ペーストを作製した。このペーストを $100$ メッシュのスクリーン版を用いて $5.5\text{cm}\square$ （ $5.5\text{cm}\times 5.5\text{cm}$ ）に切断した前記導電性基板7上に塗布し、 $550^\circ\text{C}$ 、 $10$ 分の焼成を行い、 $5\text{cm}\square$ で厚さ $20\mu\text{m}$ の光電変換活物質層3を形成した。

【0024】前記光電変換活物質層3の表面にピッチ $5\text{mm}$ で線幅 $0.5\text{mm}$ の集電用電極4を形成した。この集電用電極4は、アルミニウムペーストを $200$ メッシュのスクリーン版を用いて塗布し、 $550^\circ\text{C}$ で $10$ 分焼付けることにより作製した。作製した集電用電極4の比抵抗は $3.3\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 、厚さは $10\mu\text{m}$ であった。前記導電性基板7、光電変換活物質層3、集電用電極4により実施例1の光電極10が形成されている。

【0025】該光電極10をエタノールに光増感色素として $1\times 10^{-3}$ モル/Lのルテニウム錯体（ $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ 、 $L=4,4$ -ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン）を溶解した溶液に1日浸漬し、光電変換活物質層3の酸化チタン微粒子3a表面に光増感色素3bを吸着させて担持した。こうして得られた光電極10と対極6を組み合わせ電解液注入口を残しシールした。ヨウ素 $0.6\text{M}$ 、ヨウ化リチウム $0.3\text{M}$ をアセトニトリル溶媒に溶解し電解液とする。前記電解液注入口から電解液を注入後、注入口を封止して湿式太陽電池を作製した。

【0026】光電変換特性の評価は、光源にフィルタ付きのキセノンランプを用い、光強度 $800\text{mW}/\text{m}^2$ の照射強度で導電性基板7側から照射したときの出力電流密度を測定して行った。この光源のスペクトルは、ほぼ太陽光のスペクトルと同じである。

【0027】（実施例2）図3は、実施例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本実施例2では、光電変換活物質層3Aが異なる以外、実施例1と同じである。同じ部位には同じ符号を付け、説明は省略する。

【0028】平均粒径 $10\text{nm}$ のアナターゼ型酸化チタン微粒子5g、平均粒径 $100\text{nm}$ の導電性 $\text{SnO}_2$ 微粒子1g、テルピネオール $20\text{g}$ とエタノールで分散させた $10\text{wt}\%$ エチルセルローズ分散液5gを乳鉢で混合後、三本ロールミルで均質分散し、光電変換活物質層用ペーストを作製した。このペーストを導電性基板7に $100$ メッシュのスクリーン版を用いて塗布し、 $500$

℃、10分の焼成を行い、5cm□で厚さ20μmの光電変換活物質層3Aを形成した。この光電変換活物質層3A中のSnO<sub>2</sub>微粒子が内部で連続的に接触し、その一部が導電性基板7と接触し、集電用電極4Aとして機能する。こうして光電極20が作製される。この光電極20、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0029】（比較例1）図4は、比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本比較例1では、光電変換活物質層が異なる以外、実施例1と同じである。

【0030】実施例1と同様に導電性基板7上に、5cm□で厚さ20μmのアナターゼ膜の光電変換活物質層3Bを形成した。こうして光電極30が作製される。この光電極30、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0031】（比較例2）図4は、比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本比較例1では、光電変換活物質層およびその基板が異なる以外、実施例1と同じである。

【0032】ソーダガラス基板2A上に、幅0.5mmで先端角度40度のV字溝を5mmピッチで形成した。このV字溝に銀ペーストを塗布し、550℃で10分の焼付けを行い、V字状集電用電極11を作製した。作製したV字状集電用電極11の比抵抗は4.5×10<sup>-6</sup>

Ω・cmであった。さらにその表面にスパッタリング装置でシート抵抗10Ω/□のSnO<sub>2</sub>製の透明導電膜1Aを形成し、導電性基板7Aを作製した。

【0033】該透明導電膜1A上に、実施例1と同様に5cm□で厚さ20μmのアナターゼ膜の光電変換活物質層3Bを形成した。こうして光電極40が作製される。この光電極40、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0034】（評価結果）本実施例、比較例の結果を表1に示す。比較例に比べて実施例の出力電流密度は格段に大きい。光電変換活物質層3、3Aに設けられた集電用電極4、4Aにより、半導体粒子の伝導電子を効率的に集電することができたためであると考えられる。

【0035】また実施例1においては、集電用電極4は、前記光電変換活物質層3の表面に設けられ、これは入射光に対する裏面であるので、この集電用電極4で入射光が遮られることがなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもない。実施例2においては、集電用電極4Aは、前記光電変換活物質層3Aの内部設けられ、かつ図3では大きく描いてあるが実際は非常に微粒であるので入射光はほとんど遮られることがなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもない。このため光電変換特性に優れた光電変換素子が得られた。

【0036】（表1）

	出力電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
実施例1	16
実施例2	14
比較例1	3
比較例2	7

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子であるので、光電気化学反応の実効面積を減らすことなく集電抵抗を低減し、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

【図2】実施例1の湿式太陽電池の概略断面図

【図3】実施例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

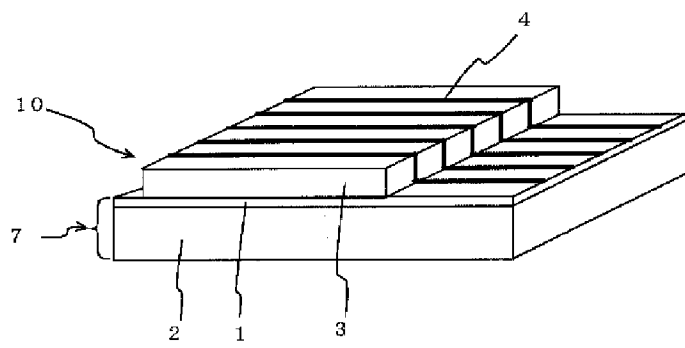
【図4】比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

【図5】比較例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

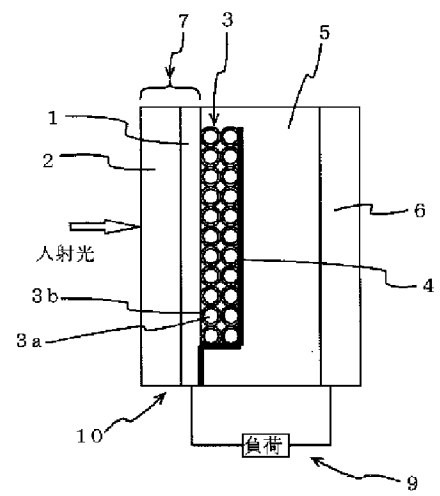
【符号の説明】

- 1、1A…透明導電膜
- 2、2A…ソーダガラス基板
- 3、3A、3B…光電変換活物質層
- 4、4A…集電用電極
- 5…電解液部
- 6…対極
- 7、7A…導電性基板
- 10、20、30、40…光電極

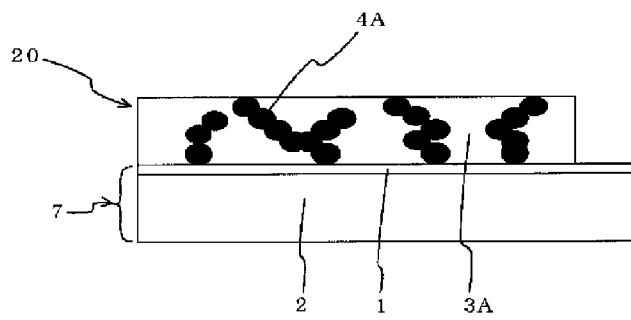
【図1】



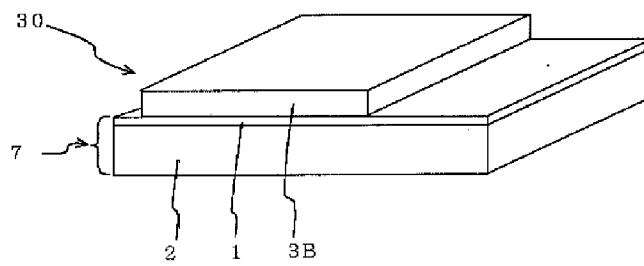
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

